

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520061151890

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

席夫碱类化合物的光致变色与手性性质研究

Studies on the Photochromic and Chiral Properties of

Schiff Base Derivatives

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩日期: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 5 月

Master Dissertation

**Studies on the Photochromic and Chiral
Properties of Schiff Base Derivatives**

Wang-Xia Hu

Supervisor

Associate professor Li-Rong Lin

*Department of chemistry, Xiamen University,
Xiamen, 361005*

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

| | |
|---------------------------|----|
| 中文摘要 | I |
| 英文摘要 | II |
| 第一章 绪 论 | |
| 1.1 光致变色 | 1 |
| 1.1.1 光致变色现象 | 1 |
| 1.1.2 主要的有机光致变色体系 | 3 |
| 1.2 手性有机化合物的研究特征和研究意义 | 11 |
| 1.2.1 外消旋体的三种存在形式 | 12 |
| 1.2.2 绝对不对称合成 | 13 |
| 1.3 阴离子识别 | 14 |
| 1.3.1 阴离子的结构特点 | 15 |
| 1.3.2 阴离子识别研究进展 | 16 |
| 1.4 本论文的主要内容和研究设想 | 21 |
| 参考文献 | 22 |
| 第二章 吡啶（喹啉）-席夫碱类化合物的光致变色性质 | |
| 2.1 引言 | 31 |
| 2.2 实验部分 | 31 |
| 2.2.1 主要试剂 | 31 |
| 2.2.2 主要仪器和试验方法 | 32 |
| 2.2.3 主体化合物的合成与表征 | 32 |
| 2.2.3.1 主体化合物的结构式 | 32 |
| 2.2.3.2 主体化合物的合成方法与结构鉴定 | 34 |
| 2.2.4 2-PPMSCB 的晶体结构 | 41 |
| 2.3 主体化合物的光致变色性质 | 43 |
| 2.3.1 紫外-可见吸收光谱分析 | 43 |
| 2.3.2 2-PPMSCB 质谱分析 | 54 |
| 2.3.3 2-PPMSCB 红外光谱分析 | 55 |

| | |
|--|----|
| 2.3.4 2-PPMSCB 核磁共振谱分析 | 56 |
| 2.4 讨论部分 | 57 |
| 2.4.1 2-PPMSCB 光致变色反应动力学研究 | 57 |
| 2.4.2 机理讨论 | 58 |
| 2.5 本章小结 | 60 |
| 参考文献 | 61 |
| 第三章 缩氨基（硫）脲类化合物的绝对不对称合成 | |
| 3.1 引言 | 63 |
| 3.2 实验部分 | 63 |
| 3.2.1 主要试剂 | 63 |
| 3.2.2 主要仪器和试验方法 | 64 |
| 3.2.3 主体化合物的合成与表征 | 64 |
| 3.2.3.1 主体化合物的结构式 | 64 |
| 3.2.3.2 主体化合物的合成方法与结构鉴定 | 65 |
| 3.2.4 晶体结构分析 | 67 |
| 3.2.4.1 2-PPMSCB 晶体结构 | 67 |
| 3.2.4.2 TFPMSCB 晶体结构 | 69 |
| 3.2.5 紫外-可见吸收光谱与固体圆二色光谱 | 71 |
| 3.3 讨论部分 | 73 |
| 3.4 本章小结 | 79 |
| 参考文献 | 79 |
| 第四章 4'-对二甲氨基苯基-2,2':6',2''-三联吡啶锌配合物在含水乙醇介质中对磷酸根类离子的高选择性识别研究 | |
| 4.1 引言 | 82 |
| 4.2 实验部分 | 82 |
| 4.2.1 主要试剂 | 82 |
| 4.2.2 主要仪器和试验方法 | 83 |
| 4.2.3 1-(2-吡啶酰基)-甲基吡啶碘盐的合成 | 83 |
| 4.2.4 1-(2-吡啶基)-3-(4-二甲氨基苯基)丙烯-1-酮的合成 | 83 |

| | |
|--|---------------|
| 4.2.5 4'-(4-二甲氨基苯基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (L) 的合成 | 83 |
| 4.2.6 配合物 ZnL 的制备 | 84 |
| 4.3 结果和讨论 | 84 |
| 4.3.1 乙醇溶液中配体分子 L 对 Zn^{2+} 的光谱滴定 | 84 |
| 4.3.2 乙醇溶液中 ZnL 配合物的荧光光谱对阴离子的响应 | 87 |
| 4.4 识别模式与机理探讨 | 88 |
| 4.5 本章小结 | 92 |
| 参考文献 | 92 |
| 附录一 晶体结构参数 | 95 |
| 附录二 缩氨基(硫)脲类化合物消旋的固体 CD 光谱图 | 102 |
| 攻读硕士学位期间发表的文章 | 103 |
| 致谢 | 104 |

Contents

| | |
|---|----|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English | II |
| Chapter I Introduction | |
| 1.1 Photochromism | 1 |
| 1.1.1 Phenomenon of Photochromism | 1 |
| 1.1.2 Organic Photochromic System | 3 |
| 1.2 The Research Characteristics and Significance of Chiral Compounds | 11 |
| 1.2.1 Three Forms of Racemate | 12 |
| 1.2.2 Absolute Asymmetric Synthesis | 13 |
| 1.3 Anion Recognition | 14 |
| 1.3.1 The Structural Characteristics of Anion | 15 |
| 1.3.2 The Research Progress of Anion Recognition | 16 |
| 1.4 Objectives of this Dissertation | 21 |
| References | 22 |
| Chapter II Photochromic Characterization of Derivatives of Pyridyl (quinoline)-Schiff Base | |
| 2.1 Introduction | 31 |
| 2.2 Experimental Section | 31 |
| 2.2.1 Reagents | 31 |
| 2.2.2 Apparatus and Experimental Method | 32 |
| 2.2.3 Syntheses and Characterizations | 32 |
| 2.2.3.1 Structural Formula of the Host Compound | 32 |
| 2.2.3.2 Syntheses and Characterizations of the Host Compound | 34 |
| 2.2.4 Analysis of 2-PPMSCB Crystal Structure | 41 |
| 2.3 Photochromic Characterization of the Host Compound | 43 |
| 2.3.1 UV-Vis Absorption Spectra Analysis | 43 |
| 2.3.2 Mass Spectra Analysis of 2-PPMSCB | 54 |
| 2.3.3 Infrared Spectra Analysis of 2-PPMSCB | 55 |
| 2.3.4 ¹ H NMR Spectra Analysis of 2-PPMSCB | 56 |
| 2.4 Results and Discussion | 57 |

| | |
|---|----|
| 2.4.1 Dynamics of Photochromism of 2-PPMSCB | 57 |
| 2.4.2 Discussion on Mechanism..... | 58 |
| 2.5 Summary of this Chapter | 60 |
| References | 61 |
| Chapter III Absolute Asymmetric Synthesis of Semicarbazone (Thiosemicarbazone) Derivatives | |
| 3.1 Introduction | 63 |
| 3.2 Experimental Section | 63 |
| 3.2.1 Reagents | 63 |
| 3.2.2 Apparatus and Experimental Method..... | 64 |
| 3.2.3 Syntheses and Characterizations | 64 |
| 3.2.3.1 Structural Formula of the Host Compound..... | 64 |
| 3.2.3.2 Syntheses and Characterizations of the Host Compound | 65 |
| 3.2.4 Crystal Structures Analysis | 67 |
| 3.2.4.1 2-PPMSCB | 67 |
| 3.2.4.2 TFPMSCB | 69 |
| 3.2.5 UV-Vis and CD Spectra | 71 |
| 3.3 Results and Discussion | 73 |
| 3.4 Summary of this Chapter | 79 |
| References | 79 |
| Chapter IV Complex of 4'-(p-dimethylaminobenzene)-2,2':6',2'' -terpyridine with Zinc Ion as a Fluorescent Compound Selective Recognition of Phosphate Ions | |
| 4.1 Introduction | 82 |
| 4.2 Experimental Section | 82 |
| 4.2.1 Reagents | 82 |
| 4.2.2 Apparatus and Experimental Method..... | 83 |
| 4.2.3 Sythesis of 1-(2-pyridylcarbonyl- methyl)pyridiniumiodide | 83 |
| 4.2.4 Sythesis of 3-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-one | 83 |
| 4.2.5 Sythesis of 4'-(p-dimethylaminobenzene)-2,2':6',2''-terpyridine | 83 |
| 4.2.6 Preparation of Complex ZnL | 84 |
| 4.3 Results and Discussion | 84 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.1 The Spectroscopic Titration between L and Zn^{2+} in Ethanol Solution····· | 84 |
| 4.3.2 Fluorescence Spectra Response to Anions of Complex ZnL in Ethanol Solution ····· | 87 |
| 4.4 Recognition Model and Mechanism Study ····· | 88 |
| 4.5 Summary of this Chapter ····· | 92 |
| References ····· | 92 |
| Appendix I Parameters of Crystal Structures ····· | 95 |
| Appendix II Racemization Solid CD Spectra of Semicarbazone (Thiosemicarbazone) Derivatives ····· | 102 |
| Publications List During Master Study ····· | 103 |
| Acknowledgement ····· | 104 |

摘 要

席夫碱是由氨基与合适的醛或酮缩合得到的一类化合物，也是一类重要的、结构上可设计调控的有机化合物，在催化、化学生物学及功能材料等领域有着广泛的应用。其次，根据席夫碱的结构及所携带基团的性质，可以与其他有机物反应合成为新的化合物——席夫碱的大环、杂环或复杂的化合物等。所以研究这类化合物的光致变色性质及绝对不对称合成，具有重要的意义。

本论文围绕席夫碱化合物的光致变色性质以及绝对不对称合成展开研究，同时合成了一个配体，利用该配体与锌离子组成的配合物研究其对磷酸根类离子的识别，主要研究内容如下：

1. 合成了 15 个吡啶（喹啉）席夫碱化合物和 1 个模型化合物，并对这 16 个化合物进行了 IR、Mass、 ^1H NMR、EA 等表征。研究了 15 个主体化合物在二氯甲烷和乙醇溶液中光致变色性质，并与模型化合物进行了比较，得出主体化合物的光致变色原因与吡啶（喹啉）上的氮原子有关；同时详细研究了 **2-PPMSCB** 固体在光照前后 UV-Vis、IR、Mass、 ^1H NMR 的变化，以及结合 **2-PPMSCB** 的晶体结构得出该类化合物的光致变色机理为分子间质子转移机理。

2. 通过绝对不对称合成获得了四个手性缩氨基（硫）脲席夫碱化合物，用 IR、Mass、 ^1H NMR、EA 进行表征，确认其结构；采用固体 CD 光谱法对其进行表征，获得了三个化合物镜像对称的 CD 谱图，一个化合物的一种对映体，采用固体 CD 光谱对 **2-PPMSCB**、**TFPMSCB** 绝对不对称合成机理进行了初步研究。

3. 合成了 4'-对二甲氨基苯基-2,2':6',2''-三联吡啶，利用其与锌离子组成的稳定配合物来识别磷酸根类离子，其识别模式源于其带正电荷的 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子及其不饱和配位，为磷酸根类阴离子提供静电的额外结合位点。

关键词：席夫碱；光致变色；绝对不对称合成；阴离子识别

Abstract

Schiff base compounds, prepared by condensation of amino with the corresponding aldehydes or ketones, are a kind of the important organic ligands. Schiff base could be designed and synthesized in different structures with wide applications in catalyst and functional materials. In addition, macrocycle、heterocycle and complicated schiff base compounds could be synthesized according to structure and properties of carrying group of schiff base. Therefore, studies on photochromism and absolute asymmetric synthesis of these compounds are very interesting and important.

This dissertation mainly focused on photochromic properties and absolute asymmetric synthesis of schiff base compounds; a ligand was also synthesized and its complex with zinc ion was selected as recognition of phosphate ions. The main results are summarized as follows:

1. Fifteen pyridyl (quinoline) schiff base and one model compound were synthesized and characterized by IR, Mass, ^1H NMR, EA. Photochromic properties of fifteen compounds in dichloromethane and ethanol were studied, the reason of photochromism of the title compounds was obtained by comparing with model compound, which was the nitrogen atom of pyridyl (quinoline). Changes of UV-Vis, IR, Mass, ^1H NMR spectra of solid **2-PPMSCB** upon UV light irradiation and crystal structure analysis of **2-PPMSCB** were detailly studied. The photochromism mechanism was discussed, which was the result of the N atom of pyridine accepted proton via intermolecular hydrogen.

2. Four chiral (thio)semicarbazone schiff base compounds were synthesized by absolute asymmetric synthesis and characterized by IR, Mass, ^1H NMR, EA. Mirror symmetry CD spectra of three compounds and one enantiomer of one of the compounds were obtained and absolute asymmetric synthesis of **2-PPMSCB**, **TFPMSCB** were preliminarily studied by solid CD spectra.

3. The ligand $\text{L}(\text{L}=4'-(p\text{-dimethylaminobenzene})\text{-}2,2':6',2''\text{-terpyridine})$ was synthesized and its complex with zinc ion was selected as recognition of phosphate ions. The binding manner between the complex ZnL and phosphate ions were proposed, which was originated from positive charge and unsaturated coordination of Zn(II) ion.

Keywords: Schiff base; Photochromism; Absolute asymmetric synthesis; Anion recognition.

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 光致变色

1.1.1 光致变色现象

光致变色现象的发现较早,生物体内的光致变色现象早在一百多年前就发现了^[1]。Meer 于 1876 年证实二硝基甲烷的钾盐经光照射产生颜色变化。1899 年 Marckwald^[2]注意到某些有机化合物的颜色发生光可逆的颜色变化,立即意识到这种新的现象,他称之为“Phototropy”^[3]。此后几十年虽然合成了一些新的光致变色物质,但是这种现象仍未为人们所重视。本世纪四十年代以后人们开始认识到这类材料的潜在应用价值,越来越多的化学家对此产生了极大的兴趣。不仅发现和制备了大量新的光致变色物质,而且对光致变色机理也进行了大量的研究。1950 年, Hirshberg^[4]指出光成色与光漂白的循环构成了化学记忆模型,使光致变色材料有可能用于光信息存储,才将光致变色现象的研究与开发作为一项高新技术发展起来,并对这类现象命名为“Photochirism”即为光致变色。但是最初的研究都是无目的和随意的。直到 1978 年,英国著名化学家,光致变色研究的前驱之一 H. G. Heller 教授指出,光致变色反应可用于光信息存储和光记录材料。1993 年 9 月,在法国召开的首届有机光致变色化学和材料国际学术会议宣告了一个在化学、物理和材料科学基础上互相渗透、互相交叉的新学科“光致变色化学和材料科学”的诞生。从此,光致变色反应在高科技领域的研究受到人们的青睐^[5]。

光致变色现象^[6] (photochromism) 是指一个化合物 (A) 在受到一定波长的光照射时,可进行特定的化学反应,获得产物 (B),由于结构的改变导致其吸收光谱发生明显的变化。而在另一波长的光照射或热的作用下,又能恢复到原来的形式,其典型的紫外-可见吸收光谱和光致变色反应可用图 1.1 定性描述。其变色过程可由如下能级图 (图 1.2) 表示:

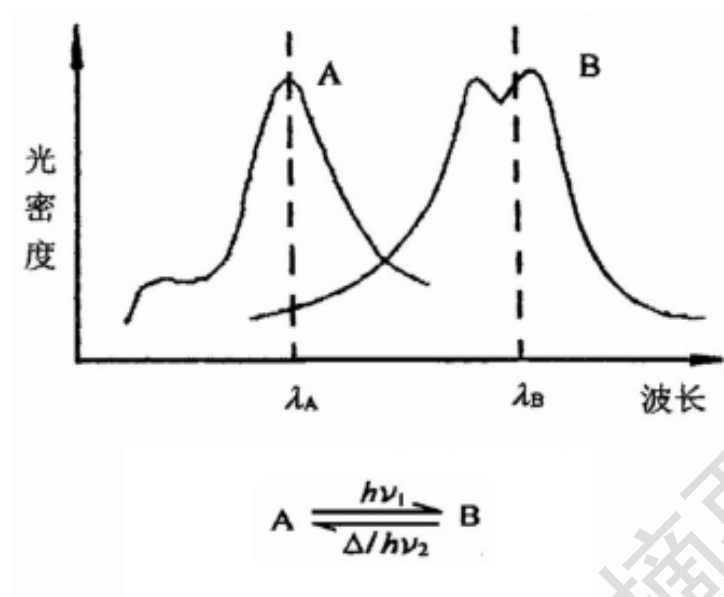


图 1.1 光致变色反应及其吸收光谱示意图

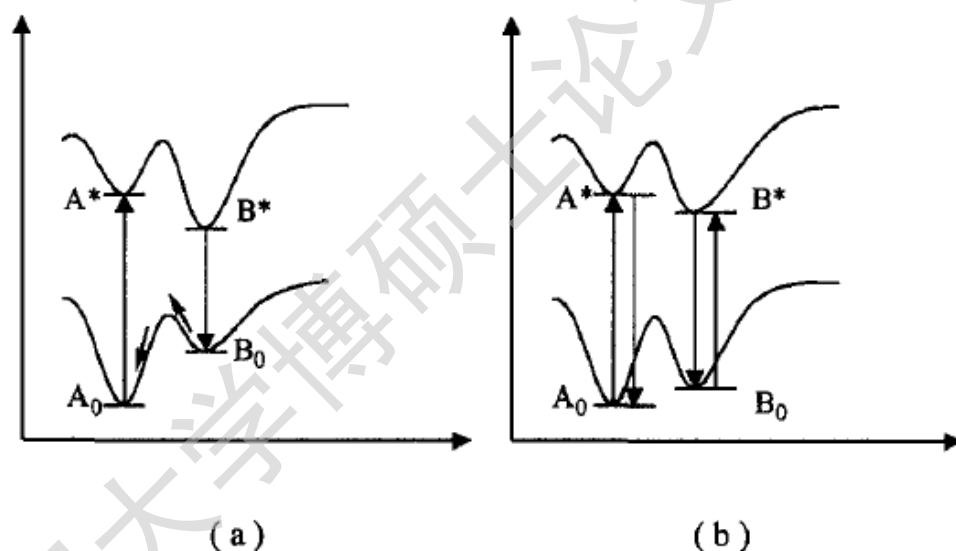


图 1.2 光致变色能级图

A_0 、 B_0 分别代表 A、B 两种状态的基态， A^* 、 B^* 分别代表 A、B 两种状态的激发态。 A_0 态受 $h\nu_1$ 激发至 A^* 态， A^* 态自发经过 B^* 态回到 B_0 态，从而产生变色现象。若 B_0 到 A_0 的活化能垒低，则 B_0 很容易通过加热或于暗处放置自发回到 A_0 态，这种过程称作暗消色或热消色，此种物质被称作 T-型光致变色物质（图 1.2(a)），是在日光下迅速可逆变色的物质^[5]；若 B_0 到 A_0 的活化能垒较高，则 B_0 只能通过另一波长的 $h\nu_2$ 激发到 B^* 再经过 A^* 才可以到 A_0 态，此种物质被称作 P-型光致变色物质（图 1.2(b)），可用于光信息存储、光电开关、非线性光

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库